

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-169947

(43)Date of publication of application : 30.06.1997

(51)Int.Cl.

C09D151/06
C08J 7/04

(21)Application number : 07-348556

(71)Applicant : FUJIKURA KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1995

(72)Inventor : KIMURA NOBUYUKI
OKAZAKI TOSHIAKI
SAITO TOSHIHARU

(54) ONE-PART TYPE COATING MATERIAL COMPOSITION FOR POLYOLEFIN MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the direct coating on a polyolefin-based material without requiring a pretreating step such as primer coating and excellent in storage stability in spite of a one-part type and form a coating film excellent in adhesion and butter, PVC and weather resistances.

SOLUTION: This one-part type coating material composition for a polyolefin material comprises a glycidyl group-containing chlorinated polyolefin-modified resin prepared by copolymerizing 95-50 pts.wt. vinyllic monomer mixture selected from an acrylic or a methacrylic ester monomer consisting essentially of 1-30 pts.wt. glycidyl group-containing monomer and other copolymerizable monomers in the presence of 5-50 pts.wt. chlorinated polyolefin resin with 15-50wt.% chlorine content, a ketimine-based curing agent and a dehydrating agent as essential components. The composition is good in adhesion to the polyolefin-based material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-169947

(43)公開日 平成9年(1997)6月30日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 151/06	P G X		C 0 9 D 151/06	P G X
C 0 8 J 7/04	C E S		C 0 8 J 7/04	C E S B

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-348556

(22)出願日 平成7年(1995)12月20日

(71)出願人 000224123

藤倉化成株式会社
東京都板橋区蓮根三丁目20番7号

(72)発明者 木村 修志

栃木県佐野市栄町12番1号 藤倉化成株式
会社佐野事業所内

(72)発明者 岡崎 俊明

栃木県佐野市栄町12番1号 藤倉化成株式
会社佐野事業所内

(72)発明者 齋藤 利春

栃木県佐野市栄町12番1号 藤倉化成株式
会社佐野事業所内

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン素材用一液型塗料組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明はポリオレフィン系素材に対してブライマー塗装などの前処理工程を必要とする事なく直接塗装可能で、一液型でありながら貯蔵安定性に優れるほか、付着性、耐バター性、耐PVC性、耐候性に優れた塗膜を形成することができる一液型塗料組成物を提供することにある。

【構成】 塩素含有率15～50重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂5～50重量部の存在下で、グリシジル基含有単量体1～30重量部を必須成分とする(メタ)アクリル酸エステル単量体及び共重合可能な他モノマーと重合して得られるグリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂に、ケチミン系硬化剤と脱水剤を含んで成ることを特徴とする、ポリオレフィン系素材に対して付着性良好な一液型塗料用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素含有率が15～50重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂5～50重量部の存在下で、グリシジル基含有単量体1～30重量部を必須成分とする（メタ）アクリル酸エステル単量体及びその他の共重合可能な単量体から選ばれるビニル系単量体混合物95～50重量部を重合せしめて得られるグリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂に、ケチミン系硬化剤および脱水剤とを必須の成分として含有せしめてなることを特徴とする、ポリオレフィン素材用一液型塗料組成物。

【請求項2】 前記ケチミン系硬化剤が、分子内に一級アミンをもつ化合物と分子内にケトン基をもつ化合物の縮合物である請求項1に記載のポリオレフィン素材用一液型塗料組成物。

【請求項3】 前記脱水剤が、アルコキシシラン化合物、オルソギ酸エステル、オルソ酢酸エステル、モノイソシアネート化合物、ゼオライトから選択された少なくとも一種を含んでなる請求項1に記載のポリオレフィン素材用一液型塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、難塗装性プラスチック素材であるポリプロピレン等のポリオレフィン系素材に対してプライマー塗装等の前処理行程を必要とすることなく直接塗装可能で、長期貯蔵安定性、付着性、耐候性、耐PVC性、耐バター性等を大幅に向上させた優れた塗膜を形成することができるポリオレフィン用一液型塗料組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン系樹脂、例えばポリプロピレン樹脂は成型性、軽量化、低コスト、リサイクル性を特徴に自動車部品用途、家庭電化製品用途に有用なプラスチック材料として多く使用されているが、樹脂の特性として極性が低く、結晶性が高いため、通常使用されるエポキシ、アルキッド、アクリル、メラミン、ウレタン樹脂系の塗料では付着性が悪く、実用上問題となる。そのためポリプロピレン樹脂素材に塗装する場合には、従来、何らかの前処理を必要としており、具体的には研磨等の物理的処理や、クロム酸混液、溶剤等の化学的処理、その他プラズマやコロナ放電による処理等が挙げられるが、これら前処理工程には、設備を必要とすること、被塗物の形状によっては均一に処理できないこと、コスト高を招く等の問題がある。また、ポリオレフィン系素材に対して、前処理工程無しでも付着性のよい一液型のプライマー塗料等が提案されているが、これらは、塩素化ポリオレフィン樹脂や塩素化ポリオレフィン樹脂とアクリル系樹脂との混合物、もしくは塩素化ポリオレフィン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル類との共重合体から成るラッカー塗料であり、塗装工程の増加及びトップコートとの層間付着性や耐候性等の塗膜性能が不充

分であるという問題があった。

【0003】ポリオレフィン素材に対しての付着性、耐溶剤性、硬度等の塗膜性能を改良した塗料用樹脂組成物としては、特公平2-8618号公報に見られるような、水酸基を有するアクリル系単量体等と塩素化ポリオレフィンを共重合させた、塩素化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル共重合体とイソシアネート化合物を必須成分として成る塗料組成物や、特開昭62-95372号公報に見られるような、塩素化ポリオレフィンと液状ゴムの存在下で、水酸基含有アクリル系単量体等と共重合した水酸基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィン及びイソシアネート化合物を主成分として成る接着剤樹脂組成物などが提案されている。しかしながらこれらイソシアネート化合物を架橋剤とする塗料組成物は、架橋反応により時間の経過とともに、塗料の増粘現象があるため、塗料の使用前に架橋剤を配合し混合するという二液型であり取扱が煩雑なばかりでなく、架橋剤配合後の可使時間も短いものとなっていた。更に、近年におけるポリオレフィン素材を代表とするプラスチック類の塗装塗膜には付着性と共に、種々の汚染物質に対する抵抗性が要求され、特に、塩化ビニル製のシート類が成形品の塗装塗膜に接触した場合に、塩化ビニルに含まれる可塑剤が塗装塗膜に移行し、塗膜の軟化や塗装塗膜が剥離するのを防止するという耐PVC性や、人体の手脂などの油脂分が塗装塗膜に移行し、塗膜が軟化したり剥離するのを防止するという耐バター性が要求されるようになってきているが、これらの要求を満たす一液型の塗料組成物は、未だ見いだすに到っていないのが現状である。。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、ポリプロピレン等のポリオレフィン系素材に対し、物理的処理や化学的処理の前処理やプライマー塗装等の工程を必要とする事なく直接塗装することが可能で、付着性、耐PVC性、耐バター性、耐溶剤性、耐候性等の種々の優れた性能を有する塗膜を形成でき、しかも貯蔵安定性に優れた一液型の塗料組成物を提供する事を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の欠点を改善すべく鋭意検討した結果、塩素含有率が15～50重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂5～50重量部の存在下で、グリシジル基含有単量体の1～30重量部を必須成分とする（メタ）アクリル酸エステル単量体及びその他の共重合可能な単量体から選ばれるビニル系単量体混合物95～50重量部を重合せしめて得られるグリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂に、ケチミン系硬化剤と脱水剤とを必須の成分として含有せしめてなることを特徴とするポリオレフィン用一液型塗料組成物が、前記課題を解決し得る事を見いだし本発明に到った。

【0006】本発明で用いる塩素化ポリオレフィン系樹

脂としては、例えば、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィンの単独重合体もしくは共重合体、 α -オレフィンと他の単量体との共重合体、例えばエチレン-酢酸ビニル、エチレン-ブタジエン、エチレン-アクリル酸エステル等の共重合体を塩素化したものが使用可能であるが、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン-エチレン共重合体、塩素化ポリエチレン-酢酸ビニル、及びこれら塩素化ポリオレフィンの混合物を用いるのが好ましく、各種の市販されているものが使用できる。例えば、スーパークロン803MW、スーパークロンL、スーパークロン892L〔日本製紙(株)社製、塩素化ポリプロピレン商品名〕、ハードレン14-LLB〔東洋化成工業(株)社製塩素化ポリプロピレン〕等の各種の塩素化ポリオレフィン樹脂が挙げられる。

【0007】本発明で用いる塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は15~50重量%の範囲であり、この塩素含有率が50重量%を越すとポリオレフィン素材に対する付着性が低下するようになるので好ましくなく、15重量%以下になると溶剤に対する溶解性が悪くなるとともに(メタ)アクリル酸エステル系共重合体との相溶性に欠けるようになり塗料の安定性が低下するので好ましくない。

【0008】本発明の必須構成成分であるグリシジル基含有単量体として代表的なものを挙げれば、グリシジル(メタ)アクリレート、 β -メチルグリシジル(メタ)アクリレート、ビニルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、サクロマーM-100、A-200

〔ダイセル化学工業(株)製脂環式エポキシ基含有(メタ)アクリルモノマー〕等のグリシジル基含有単量体を例示することが出来き、前記したビニル系単量体混合物100重量部中に、1~30重量%、好ましくは5~20重量%の範囲で含有せしめることにより本発明の目的が達成できる。グリシジル基含有単量体の含有量が1重量%以下になると、後記のケチミン硬化剤との架橋反応が不十分で形成される塗膜の耐溶剤性が劣るようになるので好ましくなく、30重量%を越えると貯蔵安定性に劣るようになるので好ましくない。

【0009】また、(メタ)アクリル酸エステル単量体及びその他の共重合可能なビニル系単量体は、塗膜を形成するための基本的性能である塗装作業性、乾燥性、塗膜硬度、耐溶剤性、耐候性、耐水性等の向上に有効な成分であり、塗膜に要求される性能に応じて適宜選択できる。(メタ)アクリル酸エステル単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のアルキルまたはシクロアルキルエステ

ル；イソボルニル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸を挙げることができ、また、その他の共重合可能なビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類を挙げることが出来る。これらは、各々を一種もしくは二種以上を組み合わせて用いることが出来る。

【0010】本発明に用いられるグリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂は、前記塩素化ポリオレフィン樹脂の存在下で、グリシジル基含有単量体を必須成分とする(メタ)アクリル酸エステル単量体及びその他の共重合可能なビニル系単量体混合物を共重合せし得られるが、塩素化ポリオレフィン樹脂/ビニル系単量体混合物の共重合割合は重量比で5/95~50/50の範囲、好ましくは10/90~40/60の範囲にすると良い。塩素化ポリオレフィン樹脂が少なくなるとポリオレフィン系素材に対する付着性が劣るようになり、逆に多くなり過ぎると塗膜の耐PVC性、耐溶剤性や耐候性が低下するので好ましくない。

【0011】又、グリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂に、エポキシ樹脂、ロジンエステル、アルキッド樹脂等を、後添加して併用することにより付着性や顔料分散性の向上に有効に作用する場合が多く、特にエポキシ樹脂を前記グリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性と混合使用することにより更に付着性を向上させることができる。使用するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ノボラック型、グリシジルエステル型、グリシジリアミン型等のエポキシ樹脂等が使用できるが、その中でも、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂が炭化水素系溶剤に対する溶解性と耐候性の面から使用が好ましく、前記したグリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂に対して1~50重量部、特に好ましくは5~20重量部の範囲で使用することにより、更に耐溶剤性、付着性を向上することができる。

【0012】本発明におけるグリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂を得るには、公知慣用の重合方法に従って得ることが出来る。例えば、ベンゾイルパーオキサイド等のラジカル重合開始剤を、重合に共される単量体混合物100重量部当り0.2~5重量部程度、好ましくは0.5~3重量部用い、重合時の反応温度を70~100℃で5~10時間反応を続ける等の方法で得ることができる。重合方法も特に制限はないが、生産性、性能の面で溶液重合が有利である。使用する有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸ブチル等の酢酸エステル類などを単独でまたは適宜混合して使用出来る。

【0013】本発明で用いるケチミン系硬化剤は分子内に一級アミンをもつ化合物と、分子内にケトン基をもつ化合物を縮合反応させることによって得られるものであり、本発明の塗料組成物が塗布された場合、空気中の水分を吸湿することにより、一級アミンとケトンに分解し、生成した一級アミンがグリシジル基と反応し、架橋された塗膜を形成し、耐溶剤性に優れたものとなる。本発明に用いるケチミン系硬化剤としては、高ケチミン化タイプ、例えば、ケチミン化率が80%以上のものを使用することにより、一液型で配合された場合に塗料の安定性がより向上するので好ましく使用でき、これらのケチミン系硬化剤としては、例えば、市販のケチミンEH-235R〔旭電化(株)製〕、パーサミン3401N〔ヘンケル白水(株)製〕を挙げることが出来る。ケチミン系硬化剤は、塩素化ポリオレフィン変性樹脂100重量部(固形分換算)に対して1~50重量部の範囲で用いるのが好ましく、特に3~30重量部の範囲が好ましい。1重量部以下では硬化による塗膜性能の発現が不十分であり、耐PVC性や耐バタリー性に劣るようになり、また50重量部以上では貯蔵安定性に劣るようになるので好ましくない。

【0014】本発明に用いる脱水剤は、前記、ケチミン系硬化剤が、本発明の塗料組成物中に含まれる僅かな水分や保存中の吸湿による水分により一級アミンとケトンに分解し、生成した一級アミンが塩素化オレフィン変性樹脂のグリシジル基と反応するのを防止し、貯蔵安定性が悪くなるのを防止する効果がある。このような脱水作用のあるものが広く有効に使用されるが、通常ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリルシラン、オルソギ酸メチル、オルソギ酸エチル等のオルソギ酸エステル類、オルソ酢酸メチル、オルソ酢酸エチル等のオルソ酢酸エステル類及びp-トルエンスルホン酸イソシアネート等のモノイソシアネート化合物類が好ましいものとして使用される。又、ゼオライト等の無機系脱水剤も得られる塗膜の外観に支障をきたさない用途では、低温時の安定性に有効である。

【0015】前記した脱水剤の使用量は、グリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂の固形分100重量部に対し5~60重量部の範囲で用いるのが好ましく、特に10~40重量部の範囲が好ましい。5重量部以下だと脱水剤としての効果が少なく貯蔵安定性に劣るようになり、60重量部を越えるとポリオレフィン系素材に対する付着性が劣るようになるので好ましくない。

【0016】本発明の塗料組成物は、上記組成物であるクリアーワニスとしてそのまま適用しうる他、適宜にアルミペースト等の光輝剤、酸化チタン等の顔料、有機あるいは無機の着色剤、タルク等の体質顔料、シリカ等の艶消剤、分散剤、たれ止め防止剤、紫外線吸収剤などの

各種公知の塗料用添加剤を併用し、公知の分散機を使用し混練することにより得られるエナメル塗料としても適用することが出来る。

【0017】本発明の塗料組成物の適用対象である基材としては、ポリプロピレンを初めとするポリオレフィン系素材が好適であるが、その他のプラスチック、木材、金属などにも塗装することが出来る。本発明の塗料組成物をこれら基材に塗装するに際しては、特に塗装方法は制限されず、刷毛塗り、スプレー、浸漬など各種公知の方法を採用すればよい。

【0018】

【実施例】次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、以下は一例であって本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0019】参考例1(グリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂の製造例)

冷却器、温度計、モノマー滴下装置及び攪拌機を備えた1リットル四つ口フラスコに、トルエン233.5g、スーパークロンL(日本製紙(株)製塩素化ポリプロピレン、塩素化率27.5%、固形分30%、トルエン溶液)165.0g及び重合開始剤のtert-ブチルオキシ-2-エチルヘキサノエート1.5gを仕込みフラスコ内温を90℃に昇温し、次いでメチルメタクリレート173.3g、tert-ブチルメタクリレート173.2g、グリシジルメタクリレート49.5g、メタクリル酸4.5g、トルエン20.4g、前記重合開始剤4.5gから成るビニル系単量体混合物を1.5時間にわたって滴下し、以後も同温度で1時間反応を続けた後、重合開始剤1gを追加しさらに3時間反応を続け樹脂固形分45%のグリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂を得た。

【0020】実施例および比較例

参考例1で得られたグリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂を用いて表1に示す塗料化組成で、サンドミルにて分散を行い、一液型塗料組成物の調製を行った。得られた塗料をNo4フォードカップで13~15秒/20℃になるようにキシレンで粘度調製を行い、厚さ3mmの無処理ポリプロピレン板(宇部興産(株)製UBE J-109G)に、乾燥膜厚15~25μとなるようにスプレー塗装し、80℃で30分間乾燥した後、20℃、60%RHの雰囲気中48時間放置したものを試験板とし、下記に示す試験方法で塗膜の試験を行った。評価結果も併せて表1に示す。

【0021】試験方法

1. 付着性: 塗面上に1mm間隔で素地に達する100個の碁盤目を作り、その上にセロテープを密着させて180度方向に引きはがし、塗膜の残存する程度で判定した。判定基準は、○: 良好(100個の碁盤目が残存)、△: やや不良(50~99個の碁盤目が残存)、×: 不良(碁盤目の残存が50個以下)

2. 耐PVC性(耐塩ビ可塑性): 試験片に6cm四方の塩ビシート、6cm四方のアルミ板、重り500gを順にのせ、110℃で4時間加熱した後、重り、アルミ板を取り除き室温で2時間放置後塩ビシートを剥し、塗膜剥離の有無及び塗膜の軟化状態を調べた。判定基準は、○: 塗膜に変化が見られない。×: 塗膜に軟化又は剥離が見られる。

3. 耐バター性: 試験片にバターを塗り、その上にネル*

* 布をのせ80℃で7日間放置後、石鹼水でバターを取り除いた後、上記1の方法で付着性を調べた。

4. 塗料安定性: 塗料を缶の中にいれ密封し、50℃で14日間放置した後の粘度を調べた。判定基準は、○: 塗料粘度に殆ど変化がなく、分散性も良好、×: 塗料粘度が著しく上昇又はゲル化する。

【0022】

【表1】

	実施例	比較例1	比較例2
塗料組成			
参考例1で得た樹脂	50	50	50
トルエン	34	34	34
メチルイソブチルケトン	5	5	5
顔料分散剤(注1)	1	1	1
カーボンブラック(注2)	3	3	3
オルソギ酸メチル	4	4	0
脱 水 剤(注3)	3	3	3
ケチミン硬化剤(注4)	4	0	4
評価結果			
付 着 性	○	○	○
耐PVC性	○	×	○
耐バター性	○	×	○
塗料安定性	○	○	×

(注1)楠本化成(株)製: ディスパロンDA703-50

(注2)三菱化成(株)製: MA-100

(注3)日本シリカ工業(株)製: ニップシールE-200A

(注4)ヘンケル白水(株)製: パーサミン3401N

【0023】表1から明らかなように、本発明の一液型塗料組成物は貯蔵安定性に優れ、さらに本発明の塗料組成物を用いて形成した塗膜は、ポリプロピレン板に対する付着性に優れ、耐PVC性、耐バター性にも優れている。

【0024】

【発明の効果】本発明の塗料組成物は、塩素化ポリオレフィン樹脂の存在下で、グリシジル基含有単量体を必須

成分とするビニル系単量体を特定割合で共重合させてなるグリシジル基含有塩素化ポリオレフィン変性樹脂と、ケチミン系硬化剤、及び脱水剤から構成されているので、一液型でありながら貯蔵安定性に優れると共に、形成された塗膜はポリオレフィン系樹脂素材に対して、プライマー塗装なしで直接塗装しても付着性が優れるほか、耐PVC性、耐バター性などの塗膜性能にも優れるという多大の効果がある。